

SÉRIE A, N° 1998

N° D'ORDRE :

2865

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BACKÈS Michel

Ingénieur Chimiste I. C. P.

Assistant à l'Institut Pasteur de Paris.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALDOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1942 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*

MARQUIS..... } *Examineurs.*

ALLARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1942

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

BACKÈS Michel

Recherches sur les aldols.

Paris, 1942, in-8° (40 pages).

Paris, *Th. Sc. Phys.*, 1942. N° 2865.

BACKÈS Michel

BACKÈS Michel

attaché à l'Institut Pasteur de Paris.

Recherches sur les aldols.

Paris, 1942, in-8° (40 pages).

Paris, *Th. Sc. Phys.*, 1942. N° 2865.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALDOLS.

BACKÈS Michel

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DÉPOSÉES PAR LA FACULTÉ.

Recherches sur les aldols.

Soutenu(e) le Paris, 1942, in-8° (40 pages). Commission d'examen.

Paris, *Th. Sc. Phys.*, 1942. N° 2865.

MM DUPONT Président.

MARQUIS

BACKÈS Michel

ALLARD

Recherches sur les aldols.

Paris, 1942, in-8° (40 pages).

Paris, *Th. Sc. Phys.*, 1942. N° 2865.

PARIS

MASSON ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1942

BACKÉS Michel

Recherches sur les aldols.

Paris, 1942, in-8° (40 pages).
Paris, Th. Sc. Phys., 1942. No 2865.

BACKÉS Michel

Recherches sur les aldols.

Paris, 1942, in-8° (40 pages).
Paris, Th. Sc. Phys., 1942. No 2865.

BACKÉS Michel

Recherches sur les aldols.

Paris, 1942, in-8° (40 pages).
Paris, Th. Sc. Phys., 1942. No 2865.

BACKÉS Michel

Recherches sur les aldols.

Paris, 1942, in-8° (40 pages).
Paris, Th. Sc. Phys., 1942. No 2865.

SÉRIE A, N° 1998

N° D'ORDRE :

2865

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BACKÈS Michel

Ingénieur Chimiste I. C. P.

Assistant à l'Institut Pasteur de Paris.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALDOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1942 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*

MARQUIS..... } *Examineurs.*
ALLARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

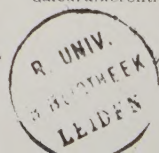
Doyens honoraires { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.
Doyen P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des Fonctions.

<i>Professeurs honoraires.</i>	{	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	E. CARTAN.
		AUGER.	Ch. FABRY.	E. BOREL.
		DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	A. COTTON.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	J. DRACH.
		VESSIOT.	DUBOSCQ.	M. GUICHARD.
		PORTIER.	BOHN.	LABROUSTE.
		MOLLIARD.	RABAUD.	
		LAPICQUE.	CAULLERY.	

PROFESSEURS

Charles PÉREZ....	T	Zoologie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM....	T	Botanique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure	CHAZY.....	T Mécanique analytique.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Géométrie supérieure.	CROZE.....	Recherches physiques.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
G. BRUHAT.....	T	Physique.	VALIRON.....	T Calcul différentiel et in- tégral.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	BARRABÉ....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DEBIERNE.....	T	Physique Générale et Ra- dioactivité.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
L. DUNOYER.....	T	Chimie physique.	VAVON.....	T Analyse et mesures chi- miques.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.	G. DARMOIS.....	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique Mathématique.	M ^{me} JOLIO-CURIE.	Physique générale et Radio- activité.
E. ESCLANGON....	T	Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
H. BEGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES.....	T Recherches physique.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	GRASSÉ.....	T Zoologie. Evolution des êtres organisés.
PAUTHENIER.....		Physique (P. C. B.).	PRÉVOST.....	T Chimie organique.
De BROGLIE.....	T	Théories physiques.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	WYART.....	Minéralogie.
VILLEY.....		Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.....	Zoologie.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	MANGENOT.....	Biologie végétale (P. C. B.).
GARNIER.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	P. AUGER.....	Physique.
PÉRÈS.....		Mécanique rationnelle.	MONNIER.....	Physiologie générale.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	PIVETEAU.....	Géologie.
TOUSSAINT.....		Technique Aéronautique.	ROCARD.....	Physique.
			H. CARTAN.....	Calcul différentiel et intégral.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



RECHERCHES SUR LES ALDOLS

Par M. BACKÈS.

INTRODUCTION

On désigne sous le nom d'aldols les aldéhydes-alcools- β . Le premier représentant de cette classe, le butanal-1-ol-3, a été découvert et étudié longuement par Würtz (1 à 7). Les homologues de l'aldol de l'éthanal, ainsi que les aldols mixtes ont été étudiés par Lieben et ses élèves (14). Plus récemment, la question de la préparation des aldols a été reprise au laboratoire de Grignard et mise au point définitivement (15 à 19).

Le présent travail a son origine dans une série d'observations de M. Barbot (non publiées). En étudiant la préparation du dichloro-1,1 heptane par action de PCl_5 sur l'heptanal, M. Barbot a essayé d'améliorer le rendement de cette réaction en diluant PCl_5 dans POCl_3 . Dans ces conditions, le rendement en dichloro-1,1 heptane était nul : tout s'était résinié sous l'action de POCl_3 . M. Barbot a vérifié que POCl_3 avait effectivement une action sur les aldéhydes. La réaction abandonnée à elle-même est violente et conduit à des produits indistillables. Mais elle peut être modérée par refroidissement en jetant la masse réactionnelle dans la glace au moment opportun. Après extraction et lavage, on obtient, dans le cas de l'heptanal, un produit défini, incolore, distillant à 103° sous 0,2 mm.

Connaissant ainsi la possibilité d'obtenir des produits définis, j'ai examiné l'action de plusieurs chlorures d'acides minéraux sur différents aldéhydes : POCl_3 s'est trouvé être avant tout un agent d'adolisation; SOCl_2 et SO_2Cl_2 donnent des résultats plus complexes. En cherchant à caractériser les aldols obtenus par POCl_3 , j'ai été amené à examiner de plus près la constitution de ces corps, et plus spécialement celle de l'aldol de l'éthanal. En restant dans le cadre de la chimie organique classique, le problème s'est montré rapidement insoluble; il a fallu abandonner la rigidité de la systématique organique et considérer la molécule d'aldol du point de vue physique. Une étude spectrochimique m'a permis d'établir les différences physiques existant entre les fonctions de l'aldol et les fonctions aldéhyde et alcool secondaire, telles qu'elles figurent dans le butanal 1 et le butanol 2.

CHAPITRE I

CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR LES CHLORURES D'ACIDES ET POLYMERISATION DES ALDOLS.

CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

Les catalyseurs d'adolisation utilisés par la plupart des auteurs

sont en général des composés basiques : potasse, carbonates, cyanures, etc... Seul Würtz a utilisé ClH pour préparer l'aldol de l'éthanal (3). On sait que les acides résinifient les aldéhydes et il est probable que la première étape de la résinification est une condensation aldolique. Avec les chlorures d'acides que j'ai examinés, la résinification serait totale si le tour de main de la décomposition par la glace n'arrêtait pas la réaction brutale.

Le mode opératoire est le même pour tous les aldéhydes et consiste essentiellement à trouver le moment où il faut arrêter l'action de POCl_3 . Pour chaque aldéhyde, il existe une température minimum de réactivité. En-dessous de cette température, l'aldolisation ne se fait plus. La limite inférieure de température varie suivant les aldéhydes de -15° à $+10^\circ$. Il faut éviter d'autre part des températures supérieures à $25-30^\circ$, sous peine de voir se déclencher la résinification brutale. Entre ces deux limites, il faut conduire la réaction en tenant compte de deux facteurs : la vitesse de condensation augmente avec la quantité de catalyseur ; l'aldol formé se déshydrate et se condense davantage. Comme toutefois la vitesse de formation de produits supérieurs est inférieure à la vitesse d'aldolisation, on peut trouver par tâtonnement une quantité optimum de POCl_3 et une durée optimum de contact. L'emploi d'un solvant est souvent indiqué. Après avoir décomposé le mélange réactionnel par la glace, on épuise par l'éther, on lave la solution à l'eau et on sèche sur SO_4Na_2 anhydre. Les constituants du mélange sont isolés par distillation fractionnée. Les rendements en aldol sont peut élevés, de sorte qu'il faut considérer ces réactions comme des modes de formaton et non comme des méthodes de préparation (20).

1° Aldols dérivant de deux molécules identiques d'aldéhyde.

Ethanal. — Quand on met de l'éthanal au contact de POCl_3 , la réaction n'a pas lieu si on reste en-dessous de la température d'ébullition de l'aldéhyde, c'est-à-dire 22° . On a avantage à utiliser le paraldéhyde à la place de l'éthanal monomère. En mélangeant 44 g de paraldéhyde avec 50 g de POCl_3 , pris tous deux à la température ordinaire, on observe d'abord un abaissement de la température. Puis le mélange s'échauffe lentement et quand la température atteint 30° , il a pris une teinte rouge et il se dégage des vapeurs d'aldéhyde monomère. Après les opérations usuelles, j'ai obtenu par distillation fractionnée :

Aldol de l'éthanal	12 g.	Eb (12 mm) : $79-82^\circ$
Azéotrope de l'aldéhyde crotonique.	7 g.	

Le reste est une résine.

Propanal. — L'aldol du propanal se déshydrate avec une facilité extrême en présence de POCl_3 . 48 g de propanal, dissous dans 25 g de benzène anhydre sont refroidis à 0° et traités par 60 g de POCl_3

pris à 0°. L'aldolisation est rapide et il ne faut pas dépasser 5°. La distillation fractionnée fournit :

Aldol du propanal..... 15 g. Eb (22 mm) : 91-92°
Aldéhyde non condensé.

Une expérience portant sur 58 g de propanal et 76 g de POCl_3 dans 30 g de benzène, a été poussée jusqu'à l'obtention d'une couleur brune. Elle a donné alors :

Aldol du propanal..... 7 g.
 α -méthyl- β -éthylacroléine..... 26 g. Eb (17 mm) : 40-42°

Butanal. — Dans ce cas il est impossible d'obtenir l'aldol. Il n'existe qu'intermédiairement et il se déshydrate immédiatement. Entre 0 et 5° l'oxychlorure n'a aucune action sur le butanal. En prenant 37 g de butanal et 39 g de POCl_3 à 20°, la condensation se fait lentement. En décomposant le mélange quand il a pris une teinte brune, j'ai obtenu :

Butanal inaltéré α -éthyl- β -propylacroléine..... 15 g Eb. (19 mm) 67-68°

Isobutanal. — Cet aldéhyde se condense très facilement sur lui-même. L'aldol qui en résulte ne peut plus se déshydrater en donnant une acroléine substituée. Il se forme néanmoins des produits de condensation supérieurs, dus probablement à des déshydratations entre deux ou plusieurs molécules d'aldol. Pour éviter cela, il faut opérer entre — 5° et 0° et verser sur la glace quand le dégagement de vapeurs de ClH s'accroît. Ainsi 51 g d'isobutanal, traités par 54 g de POCl_3 , ont fourni :

Aldol de l'isobutanal..... 26 g. Eb (3 mm) 102°
Produits supérieurs..... 11 g. Eb (3 mm) 170-175°

Si on utilise un solvant tel que le benzène ou tétrachlorure de carbone, on observe en outre la formation de paraisobutanal.

Heptanal. — La réaction avec POCl_3 est encore très vive. 46 g d'heptanal traités à 10° par 31 g de POCl_3 et pendant 1 minute, fournissent l'aldol de l'heptanal : 19 g Eb (7 mm) : 135-137°. Si le produit de la réaction n'est pas lavé soigneusement avant la distillation, l'aldol se déshydrate au cours de cette opération et on obtient l' α -pentyl- β -hexylacroléine Eb. (7 mm) : 124°.

2° Aldols dérivant de deux molécules différentes d'aldéhyde.

Aldol mixte de l'aldéhyde benzoïque et de l'éthanal. — Il semble que l'aldol formé intermédiairement résiste à l'action déshydratante de POCl_3 . Mais, au cours de la distillation, il perd une molécule d'eau sous l'action de la chaleur pour donner l'aldéhyde cinnamique. Le meilleur rendement a été obtenu en traitant un mélange de 55 g d'aldéhyde benzoïque et de 90 g de paralaldéhyde par une solution de 32 g de POCl_3 dans 80 g de benzène. Rendement : 42 0/0 Eb. (9 mm.) : 115°.

Aldéhyde α -amylcinnamique. — 27 g. d'aldéhyde benzoïque, mélangés à 42,7 g d'heptanal, ont été condensés et déshydratés par 12 g de POCl_3 . J'ai obtenu l'aldéhyde cinnamique avec un rendement de 73 0/0 : Eb. (9 mm) : 137°.

3° Action de POCl_3 sur le formol et sur l'aldéhyde benzoïque.

Le formol réagit lentement avec POCl_3 à température ordinaire et rapidement à chaud. Il y a chloruration et condensation à la fois. J'ai obtenu en effet de l'oxyde de méthyle dichloré avec un rendement de 61 0/0 Eb. (760 mm) : 103°.

Dosage de chlore. — Trouvé : Cl 62,4

Calculé pour $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}_2$: 61,7 0/0

En faisant bouillir un mélange d'aldéhyde benzoïque et de POCl_3 , on voit l'aldéhyde se résinifier presque complètement. J'ai pu isoler toutefois une petite quantité de chlorure de benzylidène, ce qui montre que POCl_3 intervient comme chlorurant (20).

4° Cétones éthyléniques.

Pour vérifier que POCl_3 se comportait de la même manière vis-à-vis du carbonyle cétonique, j'ai traité 11,6 g d'acétone par 15,3 g de POCl_3 pendant 20 heures à la température ordinaire. Il se forme un mélange d'oxyde de mésityle, de phorone et de résines supérieures.

CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR LE CHLORURE DE THIONYLE.

Le chlorure de thionyle est un catalyseur d'aldolisation plus faible que POCl_3 . Il s'ensuit qu'il faut augmenter la durée de contact entre le catalyseur et l'aldéhyde. Mais, de ce fait, on favorise la déshydratation de l'aldol. De plus le chlorure de thionyle favorise la formation des paraldehydes.

Ethanal. — Comme pour POCl_3 , on peut utiliser le paraldehyde à la place du monomère. En traitant 176 g de paraldehyde par 238 g de SOCl_2 et en maintenant la température entre 30 et 35°, j'ai obtenu l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 61 0/0 et des traces douteuses d'aldol. D'ailleurs, dès le début de la condensation, il y a un fort dégagement de ClH mélangé à SO_2 .

Butanal. — Ici encore la déshydratation est complète au cours de la réaction. Ainsi, 144 g de butanal ont fourni 65 g d' α -éthyl- β -propylacroléine (Eb_{20mm} : 71°) et environ 30 g d'aldéhyde inaltéré.

Isobutanal. — Il se forme au moins trois composés définis. L'aldéhyde se trimérise très vite au contact de SOCl_2 et forme du para-isobutanal solide blanc F. 61°, facile à isoler. La cinquième partie seulement de l'aldéhyde mis en œuvre se condense d'une façon différente et conduit à un mélange qui ne se sépare pas par distillation fractionnée. La présence d'aldol est absolument incertaine. La fraction principale contient du chlore.

Heptanal. — En opérant à 0° pendant 14 heures, j'ai obtenu l'aldol de l'heptanal avec un rendement de 46 0/0 et seulement des quantités négligeables de l'acroléine correspondante.

CONDENSATION PAR LE CHLORURE DE SULFURYLE.

Le chlorure de sulfuryle joue un rôle double vis-à-vis des aldéhydes : il condense l'aldéhyde sur lui-même et fixe du chlore sur le produit de condensation ainsi obtenu.

Ethanal. — A température ordinaire, le paraldehyde ne réagit pas. Une élévation de température provoque la résinification complète. L'aldéhyde monomère à 23-25° réagit et donne un mélange de produits chlorés, inséparables par distillation fractionnée.

Isobutanal. — Avec cet aldéhyde, il a été possible d'obtenir un composé défini. 72 g d'isobutanal ont été traités pendant 3 heures par 33 g de SO_2Cl_2 en maintenant le mélange à 25-30°. La distillation fractionnée du mélange réactionnel fournit un composé ayant les caractéristiques suivantes : Eb. (20 mm) : 129-130°; teneur en chlore 21,3 0 0; il n'a aucune action sur le réactif de Schiff. Je n'ai pas poursuivi l'étude de ce corps.

Composition centésimale des aldols obtenus.

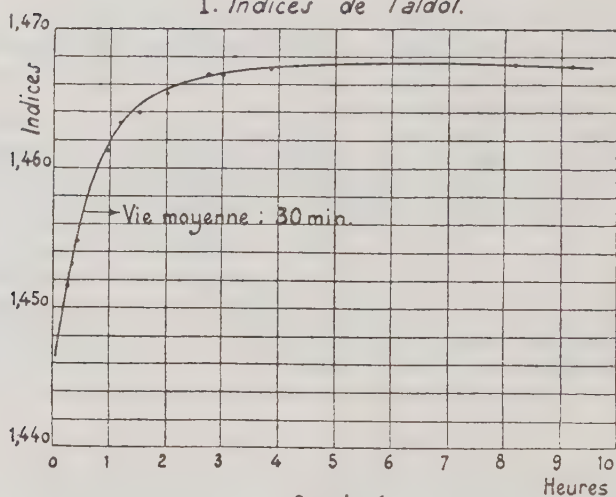
Aldol de l'éthanal. — Trouvé	C 54,3	H 9,1	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	C 54,3	H 9,0
Aldol du propanal. — Trouvé	C 62,0	H 10,3	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	C 62,07	H 10,35
Aldol de l'isobutanal. — Trouvé	C 69,7	H 11,2	Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	C 66,66	H 11,1
Aldol de l'heptanal. — Trouvé	C 73,4	H 12,0	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	C 73,7	H 12,82

En somme, les trois chlorures que j'ai examinés condensent les aldéhydes sur eux-mêmes. L'oxychlorure de phosphore conduit en une condensation rapide à un aldol accompagné de quantités plus ou moins grandes de l'aldéhyde éthylnique résultant de la déshydratation de l'aldol. Le chlorure de thionyle est un agent d'aldolisation beaucoup moins actif que POCl_3 ; en outre, il provoque la simple polymérisation en paraldehyde et parfois la formation de dérivés chlorés. Avec le chlorure de sulfuryle, il y a encore condensation rapide de l'aldéhyde sur lui-même, mais en même temps il y a chloration de la molécule résultante.

POLYMÉRISATION DE L'ALDOL.

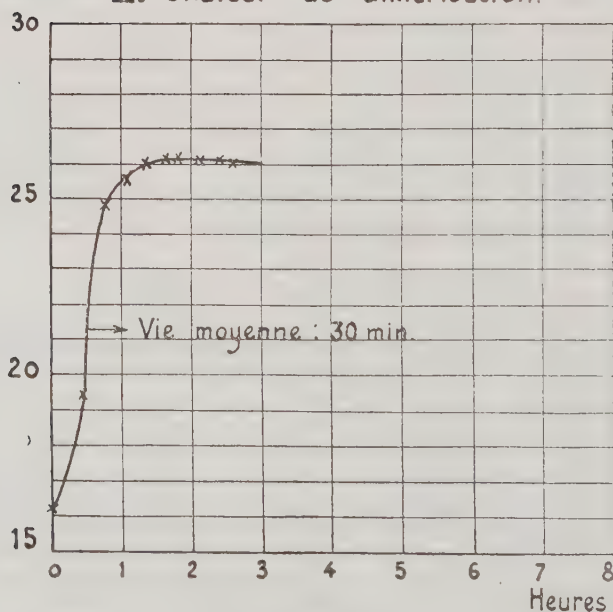
C'est un fait bien connu que tous les aldols se dimérisent plus ou moins rapidement après leur distillation. Würtz a observé le premier cette polymérisation (4). Elle diffère dans une large mesure de la polymérisation des aldéhydes : elle a lieu en absence de tout catalyseur et le produit de la réaction n'est ni un trimère (Paraldehyde), ni un tétramère (Métaldehyde), mais un dimère. Les auteurs sont d'accord pour dire que les propriétés chimiques du dimère sont celles du monomère (14). Cela n'est vrai qu'en première approximation, comme je pourrai le montrer lors de l'étude des dérivés caractéristiques. Monomère et dimère sont deux espèces chimiques différentes. Pour pouvoir affirmer en toute conscience qu'une réaction avec l'aldol a lieu ou n'a pas lieu, il faut s'assurer de la nature du produit mis en œuvre. Puisque la transformation de l'aldol est spontanée, il faut connaître la durée de l'existence de l'aldol monomère depuis la distillation jusqu'à la fin de la dimérisation.

I. Indices de l'aldol.



Courbe 1

II. Chaleur de dimérisation.



Courbe 2

Il n'y avait qu'à suivre la variation de l'indice de réfraction en fonction du temps. Les mesures sont figurées sur la courbe (1), où

l'on voit que la transformation est pratiquement complète 2 heures après la distillation. Ce résultat a été confirmé par la mesure de la chaleur de dimérisation (V. courbe II) le dégagement de la chaleur est pratiquement fini après 1 heure 30 minutes. En toute rigueur, pour qu'une réaction soit caractéristique de l'aldol $\text{CH}_3\text{-CH-CH=O}$ elle devrait s'effectuer sur de l'aldol immédia-



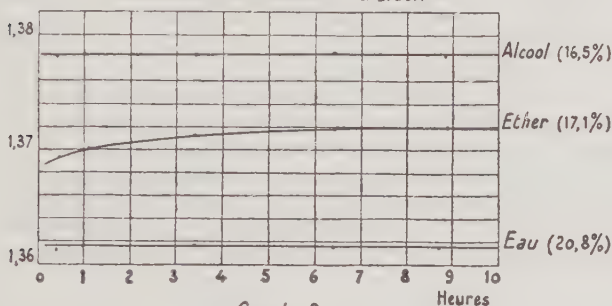
tement après sa distillation.

I. — Influence des solvants.

L'état moléculaire de l'aldol est variable avec la nature du solvant. Pour le benzène, il semble même qu'il varie avec la concentration de l'aldol.

Solution dans l'eau. — L'aldol mis en solution dans l'eau immé-

III. Indices des solutions d'aldol.



Courbe 3

diatement après la distillation est monomère et reste monomère. Par extrapolation de la courbe cryoscopique pour la concentration nulle, j'ai observé le poids moléculaire 87,5. Calculé pour $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: 88. D'autre part, j'ai suivi pendant 5 jours la dépression cryoscopique provoquée par 3,15 0/0 d'aldol ; cette dépression reste constante. L'aldol ne se dimérise pas en solution aqueuse.

Il en est de même des solutions plus concentrées. En suivant l'indice de réfraction d'une solution à 20,8 0/0, j'ai constaté que l'indice ne varie que faiblement et irrégulièrement. En considérant que ces variations sont des erreurs de mesure, nous pouvons admettre qu'en général la solution aqueuse contient de l'aldol monomère.

Solution dans l'alcool. — La méthode cryoscopique serait difficile à réaliser avec l'alcool. L'indice de réfraction d'une solution à 16,5 0/0 varie dans les mêmes limites que celui de la solution aqueuse. On peut admettre que l'alcool se comporte comme l'eau et que l'aldol s'y trouve à l'état monomère.

Solution dans l'éther. — Ici l'indice de réfraction augmente nettement pendant les 4 heures qui suivent la distillation. Pour une solution à 17,1 0/0, l'indice passe de 1,3693 à 1,3721. D'ailleurs, en

évaporant l'éther dans le vide, après une semaine, j'ai obtenu du dimère pur et cristallisé. La même opération effectuée sur la solution aqueuse et sur la solution alcoolique n'a fourni que de l'aldol visqueux, en voie de démérisation.

Solution dans le benzène. — L'allure des courbes cryoscopiques montre que le benzène provoque une forte association des molécules d'aldol. J'ai dressé ces courbes en mettant en solution de l'aldol de plus en plus âgé. Les poids moléculaires obtenus par extrapolation pour la concentration zéro ne diffèrent pas beaucoup de celui de l'aldol monomère :

Age de l'aldol	Poids moléculaire
0 h 40 m	90
7 h	98
26 h	88
32 h	100
56 h	86
75 h	103

Ceci tendrait à prouver que l'aldol est à l'état monomère. En réalité, il semble exister un équilibre entre les deux formes. La proportion de monomère augmente avec les dilutions croissantes, de sorte que, pour la concentration nulle, nous avons approximativement le poids moléculaire 88. La cryoscopie permet de suivre l'établissement de l'équilibre. Il se trouve, en effet, que le dimère s'associe très peu dans le benzène, tandis que c'est le contraire pour le monomère. Dès lors, le poids moléculaire apparent pour une concentration donnée doit diminuer au fur et à mesure que l'aldol se dimérise, et se stabiliser quand l'équilibre est atteint. C'est ce que j'ai vérifié pour une solution à 1 0/0 d'aldol.

Age de la solution (en heures)	P. M. apparent
2	251
23	248
41	190
65	183
90	176
116	176
138	176

L'équilibre est donc atteint entre les deux formes après environ 90 heures.

Autres solvants usuels. — Nowak (21) a établi les courbes tonométriques pour plusieurs autres solvants, sans spécifier l'âge de l'aldol employé. Par extrapolation, on obtient les poids moléculaires suivants :

	Solvant	P. M.
Cryoscopie	Acide acétique.....	140
	Phénol.....	123
Ebullioscopie	Éther.....	145
	Acétone.....	92

Action de CCl_4 , CS_2 et de la pyridine. — Dès qu'on essaie de mélanger l'aldol monomère à du tétrachlorure de carbone, on observe un échauffement brutal de la solution. Il y a effectivement une réaction chimique. En traitant 14 g d'aldol par 35 g de CCl_4 , j'ai obtenu de l'eau et des polymères supérieurs. Parmi ces polymères

figure surtout le tétraldane, isolé et décrit par Würtz (8) ; P. F. : 112-113. Donc il s'agit d'une véritable condensation de l'aldol sur lui-même.

Le phénomène est moins brutal dans le sulfure de carbone. 5 g d'aldol monomère, mélangés à 20 g de CS₂, ont fourni 4,1 g de tétraldane.

Dans la pyridine, la transformation est longue et incomplète. Une solution à 50 0/0, conservée pendant 15 jours, contient encore la moitié environ de l'aldol initial. Le reste a été condensé et déshydraté pour former du tétraldane.

En résumé, on peut admettre qu'il existe dans tous les solvants un équilibre entre le monomère et le dimère. Dans l'eau, l'alcool et l'acétone, on a pratiquement du monomère. Il est remarquable que l'état monomère existe précisément dans les solvants qui renferment l'un ou l'autre des deux groupements fonctionnels de l'aldol. Dans les autres solvants (phénol, acide acétique, éther, benzène), c'est le dimère qui prédomine. Il existe enfin des solvants qui, sans réagir eux-mêmes avec l'aldol, provoquent sa condensation en tétraldane.

II. — *Etat moléculaire de la vapeur d'aldol.*

Cette question a été résolue par un travail de L. Kohn (22). Cet auteur a mesuré la densité de la vapeur d'aldol sous pression réduite et des températures voisines du point d'ébullition. Il résulte de ces travaux que la vapeur est dimoléculaire au point d'ébullition. Mais il suffit d'augmenter légèrement la température pour voir la vapeur se dépolymériser. La température de dépolymérisation est très voisine de la température d'ébullition dans un bon vide.

Logiquement, l'étude sur l'état moléculaire aurait dû précéder celle des dérivés caractéristiques. C'est l'inverse qui s'est produit au cours de ce travail : les résultats incohérents obtenus dans la préparation des dérivés caractéristiques m'ont conduit à examiner l'état moléculaire. Aussi reste-t-il plusieurs points obscurs, qui gagneraient à être repris sur de l'aldol indubitablement monomère.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.

- (1) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1872, **17**, 436.
- (2) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1872, **74**, 1361.
- (3) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1873, **76**, 1165.
- (4) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1876, **83**, 255.
- (5) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1878, **87**, 45.
- (6) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, **97**, 1525.
- (7) WÜRTZ A., *C. R., Ac. Sc.*, 1881, **92**, 1438.
- (8) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1877, **28**, 169.
- (9) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1879, **88**, 1154.
- (10) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1880, **91**, 1030.
- (11) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1879, **31**, 433.
- (12) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1881, **92**, 1371.
- (13) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, **97**, 1169.
- (14) LIEBEN A., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, **22**, 289 (mémoire collectif).
- (15) GRIGNARD V., REIF J., *Bull. Soc. Chim.*, 1907, p. 114.
- (16) GRIGNARD V., ABELMANN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, **7**, 638.

- (17) GRIGNARD V., DUBIEN, *Annales de Chimie*, 1924, 2, 282.
 (18) GRIGNARD V., VESTERMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, p. 425.
 (19) GRIGNARD V., ILIESCO, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, 190, 556.
 (20) BACKÈS M., *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 196, 277 et 1674.
 (21) NOWAK A., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 1140:
 (22) KOHN L., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, p. 83.

CHAPITRE II

LES RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES DES ALDOLS.

I. — RÉACTIONS GÉNÉRALES.

L'aldol a été classé dans la systématique organique sous la rubrique des aldéhydes-alcools- β , à cause des propriétés générales suivantes :

a) *Oxydation* : Par Ag_2O humide, elle conduit à l'acide oxy-3-butyrique (1).

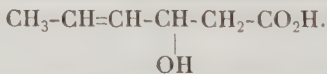
b) *Réduction* : Soit par l'amalgame de Na (1), soit par voie électrolytique (2), elle conduit au butanediol-1.2.

c) *Action de l'ammoniac* : NH_3 se fixe sur le carbonyle par simple addition pour donner l'aldol-ammoniac (1).

d) *Action de l'acide cyanhydrique* : En opérant avec CNH naissant ($\text{KCN} + \text{HCl}$) entre -5° et 0° , on obtient le nitrile α - γ -dioxyvalérique, à côté d'isoldialdane (3). Ce résultat est en désaccord avec les observations de Lobry de Bruyn (4), qui obtient dans ces conditions un composé d'addition renfermant 2 molécules d'aldol : $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2), 1 \text{ CNH}$.

e) *Action des organomagnésiens* : On obtient normalement les diols prévus (5, 6, 7).

f) *Condensation malonique* : Riedel (8) a obtenu, en opérant en solution pyridique, l'acide β -oxydihydrosorbinique :



II. — LES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES.

L'aldol est un butanol-3-al-1. Si les deux fonctions sont complètement indépendantes l'une de l'autre, on doit obtenir deux séries de dérivés caractéristiques : une série correspondant à l'hydroxyle et analogue aux dérivés du butanol-3; une autre correspondant au carbonyle et analogue aux dérivés du butanal-1.

Réactions de la fonction carbonyle.

a) *Réactif de Schiff*. — La recoloration du réactif par l'aldol est immédiate; mais ce réactif est trop sensible aux traces d'aldéhyde pour qu'on puisse attribuer une valeur à cette réaction. Même l'aldol très pur renferme nécessairement des traces d'éthanal et d'aldéhyde crotonique, puisque les deux se forment au cours de la distillation.

b) *Dérivé bisulfite*. — En essayant d'obtenir le dérivé bisulfite, Würtz a observé qu'en mélangeant l'aldol à la solution de bisulfite, il y avait un dégagement de chaleur. Mais aucune substance cristallisée ne se forme. J'ai essayé de précipiter le bisulfite par l'alcool ou de le faire cristalliser par évaporation de l'eau dans le vide. Dans les deux cas, je n'ai pu isoler que du bisulfite et des substances organiques fortement polymérisées.

Si on chauffe le mélange aldol-bisulfite au bain-marie, on peut extraire par l'éther de l'aldéhyde crotonique. Il semble que le dérivé bisulfite existe intermédiairement. La moindre élévation de température suffit pour le déshydrater.

c) *L'oxime*. — Halpern (9) avait essayé de la préparer, mais sans succès. Dans un mémoire sur plusieurs dérivés de l'aldol, Wegschneider (10) décrit un mode opératoire qui conduit au résultat, à condition de mettre en œuvre de l'aldol fraîchement distillé. Avec de l'aldol dimérisé, je n'ai obtenu que des sirops intraitables.

Oxime de l'aldol : Eb (37 mm) 103-104° ; Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau : 103 ; Calculé pour $C_8H_{10}O_3N$: 103.

L'oxime est peu stable. Il suffit d'une trace de ClH pour qu'elle se déshydrate au cours de la distillation. La déshydratation a lieu aussi quand on la conserve en solution dans l'alcool méthylique et à température ordinaire.

En ce qui concerne les homologues de l'aldol, ils ont été caractérisés uniquement par les oximes. De l'ensemble des données bibliographiques se dégagent les règles suivantes : les aldols complètement substitués en α fournissent des oximes stables au cours de la distillation (11, 12, 13, 14, 15, 16, 17). Mais il existe un cas exceptionnel ; l'aldol mixte furfurool-isobutanal se décompose en ses deux aldéhydes initiaux qui réagissent alors normalement avec l'hydroxylamine (18).

d) *Semi-carbazones*. — L'existence de ces dérivés reste à démontrer. J'ai essayé de préparer les semi-carbazones des aldols suivants : éthanaldol, propanaldol, isobutanaldol et heptanaldol. En opérant au sein d'une solution à 40 0/0 d'acide acétique, j'ai obtenu dans tous les cas des masses gommeuses. Par traitement à l'alcool, elles laissaient déposer de l'hydrazodicarbonamide. Il est vrai qu'aucun de ces aldols n'a été pris à l'état monomère.

Iliesco (13) a montré que, même dans le cas de l'isobutanaldol, on n'obtient pas de semi-carbazone.

e) *Azines*. — Parmi tous les aldols connus, seul l'aldol mixte isobutanal-méthanal $(CH_3)_2 = C-CHO$ a donné une azine (19).



f) *Phénylhydrazone*. — Trener (20) avait déjà essayé de l'obtenir, mais sans succès. Il se forme de la méthyl-phénylpyrazoline. En opérant à température ordinaire, Wegschneider a pu préparer un mélange de 60 0/0 environ de phénylhydrazone de l'aldol et de 40 0/0 de phénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique. La décomposition a lieu pendant la distillation (10).

g) *p-Nitrophénylhydrazone*. — Le même auteur élabore un mode

de préparation de la *p*-nitrophénylhydrazone. Il opère en solution dans l'alcool avec de la *p*-nitrophénylhydrazine et en ne dépassant pas 50°. Le dérivé cristallise lentement par dilution avec de l'eau chaude (10). En suivant exactement le mode opératoire de Wegschneider, j'ai obtenu la *p*-nitrophénylhydrazone avec un rendement de 77 0/0. P. F. 112-113°.

Dosage d'azote. — N 18,76

Calculé pour $C_{10}H_{13}O_3N_3$ 18,83

Quoique l'aldol initial fût monomère et pratiquement exempt d'aldéhyde crotonique, la même préparation a fourni de la *p*-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 12 0/0. On retrouve la même sensibilité à la déshydratation.

Si on remplace l'aldol monomère par du dimère cristallisé, on n'obtient que des huiles brunes indistillables et incristallisables.

h) *Dinitro-2.4-phénylhydrazones*. — La dinitrophénylhydrazine donne des dérivés très bien cristallisés. Elle n'est que peu soluble dans les solvants ordinaires. J'ai préféré l'emploi d'une solution de chlorhydrate dans l'eau. Le chlorhydrate se condense avec les aldols immédiatement à température ordinaire. Les précipités amorphes ont été recristallisés dans l'alcool à l'ébullition. Aucun des dérivés obtenus ne correspond aux aldols.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique : Elle a été obtenue à partir de l'aldol de l'éthanal. Cristaux rouge-violet. P. F. 195° :

Dosage d'azote. — Trouvé 22,37

Calculé pour $C_{10}H_{10}O_4N_4$ 22,4

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' α -méthyl- β -éthylacroléine :

Elle se forme avec l'aldol du propanal. Cristaux rouge-carmin. P. F. 161° :

Dosage d'azote. — Trouvé 19,98

Calculé pour $C_{13}H_{14}O_4N_4$ 20,1

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' α -éthyl- β -propylacroléine.

Elle est déjà connue, et il suffisait de l'identifier par son P. F. 122°.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' α -pentyl- β -hexylacroléine :

Elle dérive de l'aldol de l'heptanal. Cristaux rouge-ocre. P. F. 106°.

Dosage d'azote. — Trouvé 14,27

Calculé pour $C_{30}H_{50}O_4N_4$ 14,36

En somme, dans ces dérivés la molécule initiale d'aldol se déshydrate. Il reste à savoir si cette déshydratation accompagne la condensation, ou si elle est due simplement au chauffage à la température d'ébullition de l'alcool.

Les dinitrophénylhydrazones des acroléines fixent le brome à froid dans les proportions prévues par une double liaison.

Action sur l'aldol de l'isobutanol. — Ce cas demande à être traité à part. On n'obtient pas la dinitrophénylhydrazone de l'aldol, quoique cela dût avoir lieu pour un aldol complètement substitué en α . La molécule d'aldol se dédouble en deux molécules d'isobu-

tanal et le produit final est la dinitro-2.4-phénylhydrazone de l'isobutanal : P. F. 180°.

Dosage d'azote. — Trouvé N 22,14 Calculé pour $C_{16}H_{13}O_4N_4$ 22,22

i) *Dérivés avec le dimédon* — En condensant le diméthyl-5-5-dihydro-4-résorcinol-13 avec l'aldol, Fricke (21) a obtenu un dérivé de l'aldéhyde crotonique. Récemment Kasuya a pu préparer un produit, non déshydraté, dérivé caractéristique de l'aldol (22).

Résumé. — L'ensemble des résultats sur les dérivés du carbonyle conduit aux conclusions suivantes :

1° L'aldol monomère se condense effectivement avec les réactifs du carbonyle. Les réactions ont lieu à température ordinaire. On ne peut remplacer le monomère par l'aldol dimère, sous peine d'obtenir des mélanges inextricables.

2° Les dérivés caractéristiques obtenus sont peu stables. Ils se déshydratent spontanément à température ordinaire, ou sous l'influence d'une légère élévation de température.

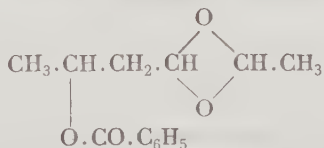
3° Si la déshydratation ne peut se faire (cas de l'aldol de l'isobutanal), la molécule d'aldol se scinde en deux molécules d'aldéhyde initial, et celles-ci entrent en réaction.

Réactions de l'hydroxyle.

L'existence de dérivés de l'hydroxyle seul est douteuse.

a) *Chloruration.* — Würtz a obtenu par action de PCl_5 (23) un composé instable, qu'il considère comme étant le trichloro-1-1-3-butane. L'acide chlorhydrique donnerait à -10° le chloro-3-butanal; mais ce corps n'a pas été isolé (1).

b) *Benzoylation.* — Freer (24) a essayé de préparer le benzoate d'aldol par une voie détournée. En faisant agir le sodium sur un mélange équimoléculaire d'éthanal et de C_6H_5COCl , cet auteur a obtenu un composé solide (P. F. 86-87°), auquel il attribue la constitution :



Le benzoate sans molécule d'aldéhyde a été préparé par action de C_6H_5COCl sur le dérivé sodé de l'aldol. Il se décompose par chauffage et on ne peut pas l'isoler. J'ai essayé d'obtenir le benzoate d'aldol par action directe de C_6H_5COCl sur l'aldol monomère. Ce mélange a été conservé pendant 12 h à température ordinaire, repris dans de l'éther, puis lavé avec une solution à 50/0 de CO_3Na_2 jusqu'à élimination de l'acide benzoïque. Par distillation dans le vide, j'ai obtenu alors de l'aldéhyde crotonique et un peu d'acide benzoïque. Ces composés pourraient provenir de la décomposition thermique du benzoate d'aldol. Mais le rendement est si petit qu'il faut éviter de conclure.

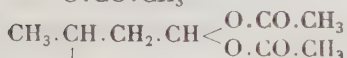
d'aldol, Rdt 80,0 ; diacétate de dialdane, Rdt 70/0 ; produits de condensation, Rdt 20-30 0/0.

Action de l'anhydride acétique. — En chauffant l'aldol à l'ébullition avec un excès d'anhydride, on obtient le diacétate de l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 36 0/0, puis de petites quantités de diacétate de dialdane et de triacétate d'aldol.

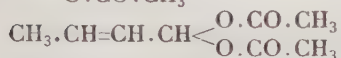
Si on opère en présence de 2 gouttes d'acide sulfurique, les résultats changent. A l'ébullition, il se forme du triacétate d'aldol et de l'acétate d'éthylidène. Pour obtenir le monoacétate, il faudrait opérer à froid et au sein d'un solvant tel que le chloroforme. Mais il se forme surtout du diacétate de dialdane. Enfin, aux températures moyennes et sans solvant, on observe la formation simultanée de diacétate d'éthylidène, de diacétate de dialdane et de triacétate d'aldol. Donc suivant les conditions, on obtient deux ou trois des corps suivants :



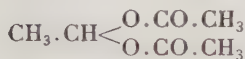
Eb (18 mm) 87-89°. Rdt max. 15 0/0.



Eb (18 mm) 136-138°. Rdt max. 24 0/0.



Eb (13 mm) 92-93°.



Eb (760 mm) 166-168°

Diacétate de dialdane

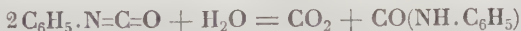
Eb (13 mm) 144-147°.

Bergmann a essayé plus tard de préparer le monoacétate d'aldol d'après les indications de Wegschneider, mais sans succès (25). Bergmann l'a isolé par une voie détournée, dont les principales étapes étaient : blocage du carbonyle à l'état de diméthylacétal ; acétylation par l'anhydride acétique ; retour au carbonyle par hydrolyse dans l'eau légèrement acide et à froid. Le produit ainsi obtenu distille à 72-76°, sous 16 mm, en se décomposant légèrement.

Le monoacétate d'aldol existe donc, mais il est très peu stable.

d) *Essai de préparation d'une phényluréthane.* — Les transformations étaient faciles à suivre, grâce au dégagement de CO_2 qui accompagne la décomposition de l'isocyanate de phényle par l'eau. Dès qu'on mélange l'aldol fraîchement distillé avec l'isocyanate, on observe la formation de CO_2 . Ce dégagement s'arrête au bout de 2 h environ.

D'après la quantité de CO_2 dégagé, 17 0/0 environ de l'aldol s'est déshydraté. Le reste n'a pas réagi et a été récupéré par distillation. En somme, tant qu'il y a de l'aldol monomère, l'isocyanate de phényle le déshydrate et se décompose lui-même d'après la réaction :



Seul dans le cas de l'aldol de l'isobutanal, complètement substitué en α , Iliesco a pu obtenir une phénylurétane (13).

Résumé. — De cet ensemble de données expérimentales, il faut dégager les idées suivantes :

1° Si le réactif ne peut réagir qu'avec l'oxhydrile (isocyanate de phényle, p. ex.), il déshydrate l'aldol en aldéhyde crotonique.

2° Si le réactif est capable de réagir aussi avec le carbonyle, on obtient des dérivés sur l'hydroxyle assez résistants pour qu'on puisse les isoler. Néanmoins, l'ester formé perd encore facilement une molécule d'acide pour donner un dérivé de l'aldéhyde crotonique.

3° Enfin l'étude approfondie de l'action de l'anhydride acétique nous montre encore un exemple de scission de la molécule d'aldol : la formation du diacétate d'éthylidène.

Caractère général de la déshydratation.

Comme ses dérivés caractéristiques, l'aldol lui-même perd facilement une molécule d'eau par action de la chaleur. D'après les indications des premiers auteurs, tel ne semblait pas être le cas. Würtz a étudié assez longuement l'effet du chauffage à des températures différentes. Ses résultats peuvent se résumer dans le tableau suivant (26, 27, 28) :

60° Epaissement de l'aldol avec formation de produits insolubles dans l'eau.

140° (pendant plusieurs heures).

Déshydratation totale. La quantité d'eau obtenue correspond à celle qu'on calcule pour une transformation intégrale en aldéhyde crotonique. Néanmoins, le rendement en aldéhyde crotonique n'est que de 45 0/0. Les produits supérieurs de condensation figurent pour 21 0/0.

160° (pendant 6 heures).

Rendement en aldéhyde crotonique : 30 0/0. Rendement en produits supérieurs : 28 0/0.

170° Si l'aldol est impur, on obtient surtout de l'aldéhyde crotonique. L'aldol pur fournit dans les mêmes conditions peu de crotonique, mais surtout des produits supérieurs. Parmi ceux-ci, Würtz a isolé l'oxybutyrate d'oxybutyle.

Mc. Leod (29) a obtenu le même rendement médiocre de 37,5 0/0 en aldéhyde crotonique en opérant par simple chauffage. Charon (30) indique qu'en chauffant l'aldol à 104-105°, il obtient l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 35 0/0. Les résultats obtenus par Grignard et Reif (31) sont un peu meilleurs : en chauffant longuement l'aldol à 84-85°, ils arrivent à 50 0/0.

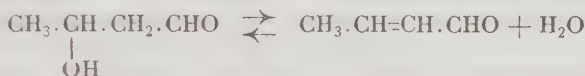
Les mauvais rendements sont dus à la formation de produits de condensation supérieurs. Ces produits se forment à partir de l'aldol uniquement et non à partir de l'aldéhyde crotonique.

J'ai chauffé 44 g d'aldol pur pendant 23 heures à 120-130° dans un appareil maintenu sous un vide de 220-240 mm. Dans ces conditions, l'aldéhyde crotonique a été éliminé au fur et à mesure qu'il se formait. Le résidu de l'opération a été repris par l'alcool et passé plusieurs fois au noir animal. Ainsi j'ai pu isoler 14 g de tétraldane presque pur. Le tétraldane prend naissance uniquement à partir de l'aldol.

L'état moléculaire initial de l'aldol semble encore intervenir dans le phénomène de déshydratation. On peut supposer que le dialdane et le tétraldane se forment à partir du dimère de l'aldol, et que

l'aldol monomère fournit uniquement de l'aldéhyde crotonique. Nous savons d'autre part que la solution aqueuse contient presque uniquement de l'aldol monomère; il doit suffire de chauffer la solution aqueuse à une température convenable pour obtenir l'aldéhyde crotonique avec un bon rendement. C'est ce que l'expérience a vérifié. McLeod a obtenu un rendement de 73 0/0 en chauffant l'aldol avec 12 fois son poids d'eau en tube scellé à 100° pendant 14 heures. J'ai pu pousser ce rendement jusqu'à 92 0/0, en opérant sous pression ordinaire. On dissout l'aldol dans 5 fois son poids d'eau et on distille jusqu'à ce que le thermomètre marque 100°. Le distillat est extrait à l'éther et remis dans le ballon avec la partie n'ayant pas encore distillé. Après 5 tours de distillation, il ne passe plus d'aldéhyde crotonique.

Les travaux récents de Winstein et Lucas (32) d'une part, ceux de Langenbeck et Sauerbier (33) d'autre part, apportent un élément nouveau sur le mécanisme de déshydratation. Ils montrent que, dans les solutions aqueuses diluées, la réaction de déshydratation est réversible :



Si la température s'élève, l'équilibre se déplace vers la formation de l'aldéhyde crotonique. Würtz a montré qu'en présence de ClH aussi la réaction était réversible (34).

L'état moléculaire intervient encore dans les procédés industriels de déshydratation de l'aldol : on fait passer de la vapeur d'aldol, donc de l'aldol monomère sur un catalyseur approprié.

En ce qui concerne les homologues supérieurs de l'aldol, nous pouvons classer les données de la littérature en deux groupes : les aldols de la série grasse se comportent sensiblement comme l'aldol de l'éthanal. Par simple action de la chaleur, on obtient les acroléines correspondantes avec des rendements mauvais. Il se forme surtout des produits de condensation supérieurs et des produits de scission thermique. Les aldols de la série aromatique (aldols mixtes à noyau benzénique) ne se déshydratent plus par simple chauffage; il y a dissociation thermique en deux molécules d'aldéhydes initiaux. Les aldols mixtes à noyau furanique se comportent de même. Pour obtenir la déshydratation de ces aldols, il faut opérer en présence d'un déshydratant approprié. Souvent l'emploi d'un catalyseur a donné de bons résultats, tant en série grasse qu'en série cyclique : trace d'iode; bisulfate de K; KOH en solution aqueuse.

En résumé : sous l'action de la chaleur, l'aldol perd facilement une molécule d'eau. Si l'aldol est pris sous forme monomère, il en résulte de l'aldéhyde crotonique. S'il est pris sous forme dimère, on obtient des produits de condensation supérieurs.

Caractère général de la scission thermique des aldols.

Tous les aldols se dissocient au cours de la distillation dans le vide en deux molécules d'aldéhyde initial :



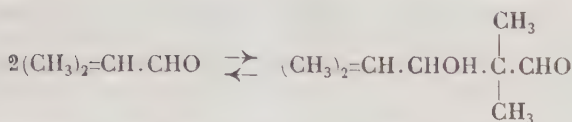
Les traités didactiques de chimie organique passent cette réaction sous silence. Holleman (35) écrit même qu'à partir de l'aldol on ne peut pas régénérer l'aldéhyde. Il paraît utile de rassembler les observations des différents auteurs et de dégager le caractère général de la scission thermique des aldols.

Aldol de l'éthanal. — En chauffant l'aldol en tube scellé à 140°, Würtz (26) a observé la formation de petites quantités d'aldéhyde. Franke a considéré la scission comme une véritable dépolymérisation (36). Il l'a observée sur les aldols dérivant des aldéhydes éthylique, propionique, isovalérique, isobutyrique, en les soumettant à la distillation dans le vide. Sous pression ordinaire, le chauffage de l'aldol de l'éthanal ne fournit pas des quantités notables d'aldéhyde. La scission n'est importante que quand on opère sur la vapeur d'aldol, c'est-à-dire sur de l'aldol monomère. Pour établir l'ordre de grandeur de la quantité d'aldol dissocié, j'ai condensé les vapeurs dégagées pendant la distillation sous vide dans un serpentin refroidi par le mélange acétone-neige carbonique. Le condensat contenait de l'eau, de l'aldéhyde crotonique et de l'éthanal. Par fractionnement à pression ordinaire, l'éthanal a été isolé, puis pesé.

Aldol pur mis en œuvre	Aldéhyde recueilli	O/O d'aldol scindé
1 ^{re} distillation.. 446 g	36 g	8,1
2 ^e — .. 218 g	15,9 g	7,3
3 ^e — .. 145 g	9,5 g	6,5
4 ^e — .. 70 g	4,8 g	6,8

Si le chauffage répété de l'aldol ne provoquait pas en même temps la polymérisation partielle et la déshydratation partielle, le procédé des distillations répétées permettrait de transformer l'aldol intégralement en aldéhyde initial. La scission a lieu, d'autre part, au cours de plusieurs réactions chimiques. Wegschneider a obtenu l'acétate d'éthylidène par action de l'anhydride acétique (10). En faisant agir l'amalgame de Mg sur l'aldol, Ostromysslenski (2) a observé la formation d'acétate de méthylallyle : la molécule d'acide acétique ne peut provenir que de l'éthanal formé par scission thermique de l'aldol.

La scission thermique est une propriété générale des aldols. Elle a lieu à l'ébullition dans le vide et, dans quelques cas, par chauffage à pression ordinaire. L'introduction d'un noyau benzénique ou furanique dans la molécule facilite la scission. Plusieurs réactions chimiques fournissent des composés provenant de la scission des aldols. Sous l'action de CO_3K_2 , le citral s'hydrate, puis se scinde en méthylhepténone et éthanal (39). Le triacétate de l'aldol mixte isobutanalméthanal, sous l'action de SO_4H_2 dilué, donne de l'isobutanal et du formol (19). Sous l'influence de KOH alcoolique, l'aldol de l'isobutanal se double partiellement en isobutanal (40). Il en est de même pour l'aldol mixte méthyl-2-butanal-méthanal (41). La dynamique de la scission a été étudiée par Usherwood (42) sur l'aldol de l'isobutanal. La réaction :



est réversible en présence de CO_3K_2 . A 60° , l'équilibre est atteint pour 33,2 0.0 d'isobutanal et 66,8 0.0 d'isobutanalaldol. On déplace l'équilibre vers la formation d'aldéhyde en diminuant la concentration de l'aldol, ou en élevant la température. A 140° , la scission est complète. Koelichen a obtenu les mêmes règles générales pour l'équilibre alcool diacétonique $\rightleftharpoons$ acétone (43).

Homologues de l'aldol.

TABLEAU I.

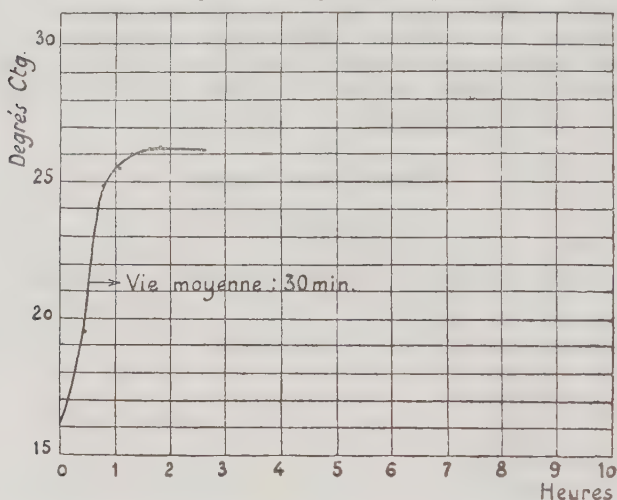
Formule de l'aldol	Conditions de scission	Références
$\text{CH}_2.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}.\text{CHO}$	Eb 12 mm $74-76^\circ$	(7)
$\text{C}_3\text{H}_5.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 760 mm	(7, 11)
$\text{C}_3\text{H}_7.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}.\text{CHO}$	d°	(12)
$\text{C}_3\text{H}_7.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}.\text{CHO}$	d°	(14)
$\text{C}_3\text{H}_7.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}.\text{CH}_3}{\parallel}.\text{CHO}$	Ebullition 20 mm	(15)
$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_5.\left[\begin{array}{cc} -\text{CH} & \text{CH}- \\ & \\ \text{OH} & \text{C}_3\text{H}_{11} \end{array} \right]^3.\text{CHO}$	Chauffage sous 760 mm	(37)
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 4 mm	(16)
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}.\text{CHO}$	Chauffage dans le vide	(38)
$\text{HO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 20 mm	(7)
 $\text{CHOH}.\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}.\text{CHO}$	Chauffage sous 2 mm	(18)

Produits supérieurs de condensation.

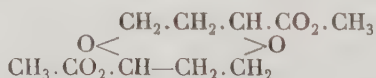
1° *L'aldol dimère.* — Il se forme avec dégagement de chaleur et en absence de tout catalyseur. J'ai mesuré la chaleur dégagée en

recevant immédiatement le distillat d'aldol dans un thermostat. Par molécule-gramme de dimère formé, la réaction dégage 14,2 calories. La courbe des températures indique, comme la courbe des indices de réfraction, que la vie moyenne de l'aldol est d'environ 30 minutes.

Chaleur de dimérisation.



L'aldol dimère ne cristallise qu'un jour après la distillation, en prismes anorthiques, fondant à 90° (44). Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Dans l'éther, il est soluble à raison de 5 0/0 à la température ordinaire. Puisque, par simple ébullition, il se dissocie en deux molécules de monomère, on admet que les liaisons entre les deux molécules sont plus faibles : d'où les termes « dérivé d'association » et « liaison par covalence ». Toutefois, par acétylation on obtient un véritable dérivé dioxonique, que Bergmann a représenté par (45) :



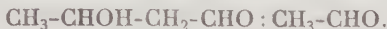
L'aldol dimère ne s'oxyde pas à l'air. Avec CNH naissant, il conserve son individualité en donnant le composé :



2° *Dérivés d'addition avec une molécule d'aldéhyde.* — Ces composés sont du type général : 1-aldol. 1-aldéhyde. Stritar (38) a obtenu un composé de ce genre avec l'isobutanal et l'aldéhyde benzoïque :



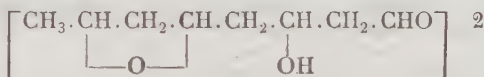
Le benzoate d'aldol de Freer (24) est à classer dans la même catégorie. Il semble qu'il se forme un dérivé analogue au cours de l'aldolisation de l'éthanal. Schilow (46) a constaté que l'aldol brut, chauffé dans le vide, à 60°, puis réduit catalytiquement, fournit des quantités notables d'éthanol. Il en conclut à l'existence d'un composé oxydique ayant pour formule brute :



Ce composé se dissocie à la première distillation où l'on voit environ 1/3 de l'aldol brut s'éliminer à l'état d'aldéhyde (43).

3° *Dialdane*. — Würtz (47) a obtenu le dialdane par action prolongée de ClH au cours de l'aldolisation. C'est un solide, fondant à 139-140°, très soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther. Würtz lui attribue la constitution d'un époxy-2.4-octanol-6-al-8 (48).

4° *Isodialdane ou tétraldane*. — C'est le produit qu'on obtient par chauffage prolongé de l'aldol à 80°. C'est un solide cristallisé, fondant à 112-113°. Lobry de Bruyn admet (49) qu'il résulte d'une dimérisation du dialdane et lui attribue la formule :



chauffé à 150°, il se décompose partiellement en aldéhyde crotonique. On possède peu de résultats certains sur la nature du dialdane et du tétraldane.

Conclusion.

En examinant l'ensemble des réactions connues de l'aldol, on constate que ce corps a trois propriétés chimiques qui prédominent et qui relèguent toutes les autres réactions au second plan. Ce sont : la déshydratation, la scission et la condensation sur lui-même. Si on cherche le pourquoi de ces propriétés sur la formule de constitution $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CHO}$, on ne voit aucune corrélation satisfaisante entre les deux fonctions. Les alcools secondaires en solution aqueuse, ne présentent pas, comme l'aldol, un équilibre : alcool $\rightleftharpoons$ carbure éthylénique + H_2O . Seule la mobilité de l'hydrogène en α apporte un début d'« explication ». En fait, on constate que l'hydrogène en γ est au moins aussi mobile que celui en α . Cela apparaît avec la condensation de l'aldol sur lui-même : il donne une chaîne carbonée normale en C_9 . Enfin, la rupture de la chaîne carbonée de l'aldol sous l'influence d'une élévation de température relativement faible (environ 100°) n'est une propriété ni des alcools secondaires, ni des aldéhydes. Les trois propriétés fondamentales de l'aldol considérées à la lumière des propriétés générales des aldéhydes et des alcools secondaires, sont plutôt des particularités qui appartiennent aux aldols seuls. Pour rendre compte de ces particularités, j'ai essayé de déterminer la structure

moléculaire de l'aldol et d'établir les relations qui peuvent exister entre la structure moléculaire et les particularités chimiques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.

- (1) WÜRTZ A. *C. R. Ac. Sc.*, 1873, 76, 1165.
- (2) OSTROMYSLENSKI I., *Central-Blatt.* 1916, 1, 780.
- (3) FITTIG, LEPERE, *Liebig's Ann.*, 334, p. 85.
- (4) LOBRY DE BRUYN, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1884, 42, 164.
- (5) FRANKKE, KOHN, ZWIANER, *Monatsh. f. Chem.*, 1906, 27, 1118.
- (6) ABELMANN, *Ber.*, 1909, 42, 2500.
- (7) GRIGNARD V., ABELMANN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, 7, 638.
- (8) RIEDEL A., *Liebig's Ann.*, 1908, 361, 89.
- (9) HALPERN, *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 60.
- (10) WEGSCHNEIDER R., SPÄTH E., *Monatsh. f. Chem.*, 1910, 31, 997.
- (11) THALBERG, *Monatsh. f. Chem.*, 1898, 19, 154.
- (12) KOHN L., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 29.
- (13) GRIGNARD V., LIESCO, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, 190, 556.
- (14) BRAUCHBAR, *Monatsh. f. Chem.*, 1896, 17, 637.
- (15) PLATTENSTEINER, *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 14, 311.
- (16) HACHOFER Th., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 95.
- (17) HERZOG O., KRUH O., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1095.
- (18) LINDAUER, *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 72.
- (19) WESSELY L., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 216.
- (20) TRENER, *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1111.
- (21) FRICKE, *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1921, 116, 129.
- (22) KASUYA, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2742.
- (23) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1872, 17, 436.
- (24) FREER P. C., *Liebig's Ann.*, 1896, 293, 328.
- (25) BERGMANN H., KANN, *Liebig's Ann.*, 1924, 438, 278.
- (26) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1878, 87, 45.
- (27) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1525.
- (28) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1438.
- (29) MAC LEOD, *Amer. Chem. Journ.*, 1907, 37, 31.
- (30) CHARON, *Ann. de Chim. et Phys.* (7), 1899, 17, 199.
- (31) GRIGNARD V., REIF J., *Bull. Soc. Chim.*, 1907, p. 114.
- (32) WINSTEIN, LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1461.
- (33) LANGENBECK, SAUERBIER, *Ber.*, 1937, 70B, 1540.
- (34) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1169.
- (35) HOLLEMAN, *Traité de chimie organique*, 3^e éd., p. 123.
- (36) FRANKKE A., WEYL, *chimie organique*, 1911, 2, 272.
- (37) BRUYLANTS, *Ber.*, 8, 415.
- (38) STRITAR M. J., *Monatsh. f. Chem.*, 1899, 20, 617.
- (39) VERLEY, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1897, 17, 175.
- (40) FRANKKE A., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1122.
- (41) NEUSTÄDTER V., *Liebig's Ann.*, 351, 296.
- (42) USHERWOOD E., *Journ. Chem. Soc.*, 1923, 123, 1717.
- (43) KOELICHER, *Zeits. f. physik. Chem.*, 1900, 33, 129.
- (44) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1896, 83, 255.
- (45) BERGMANN M., MIKELEY A., LIPPMANN E. V., *Ber.*, 1929, 62, 1467.
- (46) SCHILOW E. A., *Zentral-Blatt.*, 1935, 2, 2879.
- (47) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1877, 28, 169.
- (48) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1371.
- (49) LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1900, 19, 173.

CHAPITRE III

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'ALDOL
DE L'ÉTHANAL; STRUCTURE DE CET ALDOL.

ÉTUDE SPECTRALE DE L'ALDOL

Il est impossible de traiter un corps aussi compliqué que l'aldol sur la base des théories qui forment l'armature de la spectroscopie moléculaire. Dans l'état actuel de nos connaissances, il faut se contenter de comparer le spectre de l'aldol avec les résultats d'observations concernant les aldéhydes et les alcools secondaires. Chaque fois que cela est possible, il faut prendre le butanal 1 et le butanol 2 comme termes de comparaison. Dans le tableau II, nous avons résumé nos connaissances les plus sûres concernant les bandes du carbonyle aldéhydique et de l'hydroxyle des alcools secondaires.

TABLEAU II.

	=C=O	=CHOH
Infra-rouge lointain....	$\left. \begin{array}{l} 10,5-11 \mu \\ 8,0-9,5 \mu \\ 5,8-5,9 \mu \end{array} \right\} (58)$	$\left. \begin{array}{l} 9,0-9,1 \mu (58) \\ 3,0 \mu (59) \end{array} \right\}$
Infra-rouge proche....		Vapeur $9664 \text{ \AA} (60)$ $9620 \text{ \AA} (61)$ Liquide $9631 \text{ \AA} (60, 62)$
Effet Raman.....	$5,9 \mu (64)$	$3 \mu (63)$
Ultra-violet proche....	$\left. \begin{array}{l} 2760-2940 \text{ \AA} \\ 1870 \text{ \AA} \end{array} \right\} (65)$	$> 2150 \text{ \AA} (65)$
Ultra-violet lointain....		

J'ai pu explorer l'infra-rouge proche, l'ultra-violet proche et lointain et le spectre Raman.

Bandes dues à la fonction OH.

Les propriétés de l'hydroxyle ont été étudiées, en collaboration avec M. Freymann, dans la région $0.9-1.0 \mu$, spécialement explorée par cet auteur. Pour être sûr d'opérer sur de l'aldol monomère, il suffisait d'employer de l'aldol fraîchement distillé, en solution dans le benzène et d'opérer assez rapidement. Pour deux concentrations différentes (4 0/0 et 20 0/0), nous avons observé la bande caractéristique de la vibration $O \leftarrow \rightarrow H$ à $9674 \text{ \AA}$. Les alcools secondaires ont tous leur minimum à $9631 \text{ \AA}$. Il y a donc un déplacement de la bande de $43 \text{ \AA}$.

Bandes dues à la fonction CO.

Absorption dans l'ultraviolet. — Si l'aldol est un aldéhyde-alcool β , il faut trouver une bande d'absorption entre 2700 et 3000 Å. Les premiers clichés obtenus contenaient une bande faible dans cette région. J'avais admis l'hypothèse d'une structure époxanique des aldols (1). A la suite de travaux purement chimiques, j'ai dû abandonner cette idée. En réalité, il est difficile d'obtenir de l'aldol spectroscopiquement pur. Il faut plusieurs distillations pour éliminer l'éthanal fixé au cours de l'aldolisation. En plus, chaque distillation fournit de l'éthanal par scission et de l'aldéhyde crotonique par déshydratation. On n'a donc jamais un produit absolument pur. Si on distille dans un appareil comportant des bouchons de liège, les spectres montrent un fond continu intense. Tous les échantillons d'aldol utilisés dans cette étude ont été fractionnés au moins 5 fois dans un appareil entièrement en Pyrex. On peut arriver à opérer assez rapidement pour que la dimérisation ne vienne pas fausser les résultats.

Ultraviolet proche. — Dans la région du spectre allant de 2400 Å au visible, l'aldol ne présente pas de bande d'absorption. Sans solvant et sous une épaisseur de 1 mm., il absorbe toutes les ondes < 3000 Å. En diluant progressivement par l'eau, l'alcool ou l'éther, on voit la limite de l'absorption continue reculer vers les petites longueurs d'onde, sans qu'il apparaisse pour cela la bande du CO.

Ultraviolet lointain. — Grâce à la technique de Duclaux et Jeantet (3), j'ai pu pousser l'examen du spectre U.-V. jusqu'à 1800 Å. On observe encore l'absence de toute bande entre 2700 et 3000 Å. La solution aqueuse à la concentration n_{200} montre avec une netteté particulière : 1° une bande située entre 2100 et 2380 Å et ayant son maximum à 2270 Å; 2° une bande commençant à 1935 Å et limitée vers les grandes fréquences par la sensibilité de la plaque, qui est nulle à 1800 Å.

On retrouve la bande 2270 Å dans l'étude des sucres aldéhydiques. L'aldol, de par sa constitution, se rapproche des glucides, et il est utile de comparer leurs deux spectres. Les sucres aldéhydiques n'absorbent pas entre 2700 et 3000 Å, mais présentent une bande caractéristique à 2210 Å. Il doit y avoir une analogie étroite entre la structure du carbonyle aldolique et celui des sucres aldéhydiques. La bande commençant à 1930 Å doit son origine au CO. Elle correspond à la bande avec maximum à 1870 Å observée sur les aldéhydes et les cétones.

Spectre Raman de l'aldol.

L'obtention des clichés Raman exigeait un appareillage spécial : il faut que l'aldol dans le tube Raman soit constamment à l'état monomère, et il faut aussi faire des poses de l'ordre de 24 h. pour obtenir autant de raies que possible. Pour réaliser ces conditions, j'ai enfermé l'aldol dans un appareil à distillation sous vide en

circuit fermé. L'aldol condensé dans le réfrigérant coule dans le tube Raman, le traverse dans sa longueur et retourne par un trop-plein dans le ballon à distiller. L'appareil est entièrement en verre. Le chauffage prolongé de l'aldol à l'ébullition donne les produits de décomposition que nous avons décrits plus haut. Parmi ceux-ci, seul l'aldéhyde crotonique est gênant. Sa vapeur se liquéfie avec celle de l'aldol et l'aldéhyde crotonique s'accumule dans le circuit. Après 20 heures environ, on voit apparaître sur le cliché les deux raies 1640 cm^{-1} et 1685 cm^{-1} de l'aldéhyde crotonique. (Ce sont les raies les plus fortes du spectre Raman de l'aldéhyde crotonique (4)). A partir de ce moment, il est inutile de prolonger la pose. Les spectres ont été obtenus tantôt avec la seule raie excitatrice $4358,34\text{ Å}$ (filtre au praséodyme) tantôt avec deux $4358,34\text{ Å}$ et 4046 Å . En faisant varier le temps de pose de 4 à 24 heures, j'ai pu déterminer les raies suivantes; qui appartiennent uniquement à l'aldol monomère.

TABLEAU III.

A	B	C	D
2956 cm^{-1} ν (C $\longleftrightarrow$ H)	1465 cm^{-1} δ (π) (C—H)	953 cm^{-1} ν (C $\longleftrightarrow$ C)	
2937 cm^{-1} ν (C $\longleftrightarrow$ H)	1384 cm^{-1} δ (σ) (C—H)	890 cm^{-1} δ (π) (C $\longleftrightarrow$ C)	484 cm^{-1}
	1211 cm^{-1}	856 cm^{-1} δ (σ) (C $\longleftrightarrow$ C)	442 cm^{-1}
	1174 cm^{-1}	811 cm^{-1} δ (C $\longleftrightarrow$ C)	
	1092 cm^{-1}		

L'interprétation de ce spectre doit se faire encore en s'appuyant sur les résultats acquis sur les aldéhydes et les alcools secondaires. La chimie de l'aldol nous a appris que le carbonyle existe, et il faut trouver dans le spectre une raie correspondante. Il n'y en a pas dans la région $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. La majorité des raies observées a pu être identifiée avec des vibrations connues des couples (C—H) et (C—C). Il reste à interpréter dans le domaine B les trois raies 1211 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} et 1092 cm^{-1} . L'une au moins, sur les trois, est due au carbonyle. 1211 cm^{-1} doit être attribuée au carbonyle et 1164 cm^{-1} avec 1092 cm^{-1} à la liaison C—OH. Cette interprétation est d'accord avec les observations de Wiemann sur les glucides (5). Cet auteur a étudié les spectres Raman du glucose, du sorbose, du xylose, de l'arabinose, du galactose, du lévulose, du rhamnose et du mannose. Dans aucun cas on n'observe une raie aux environs de 1700^{-1} . Tous les sucres ont une raie assez forte à $1140 \pm 20\text{ cm}^{-1}$. Wiemann l'attribue à la vibration des liaisons C $\longleftrightarrow$ OH, C'est cette vibration qui se traduit sur l'aldol par la raie 1164 cm^{-1} . Il en est de même de la raie faible 1092 cm^{-1} , qui se retrouve sur les glucides à 1070 cm^{-1} . Aux environs de 1200 cm^{-1} , les sucres ont une raie faible. C'est elle qui paraît très forte dans l'aldol à 1211 cm^{-1} . Après élimination de tout ce qui peut être attribué à la vibration C—OH, il ne reste que la raie 1211 cm^{-1} pour le carbonyle.

STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE L'ALDOL

La spectroscopie nous montre dans l'ultraviolet et dans le spectre Raman un carbonyle qui ne peut être ramené à un carbo-

nyle aldéhydique. Ceci remet en question la formule de constitution de l'aldol. En restant d'abord dans le cadre de la systématique organique, j'ai épuisé les hypothèses possibles avec les formules de constitution.

1°) Enolisation : $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CH}=\text{CHOH}.$

Si l'énolisation existait, les spectres devraient contenir les éléments de la double liaison : une raie Raman aux environs de 1600 cm^{-1} .

2°) Liaison hydrogène : $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}$



Le spectre dans le proche infra-rouge montre que la liaison OH vibre à peu près normalement. L'absence d'une liaison hydrogène a été vérifiée spécialement par Hilbert (6).

3°) Formule époxanique : $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \\ < \quad > \\ \text{O} \end{array} \text{CHOH}$

L'hypothèse d'une structure époxanique de l'aldol se retrouve dans la formule de constitution que Würtz a attribuée au dialdane. Helferich (7) a appliqué l'idée à l'aldol lui-même et a essayé d'isoler le monométhylacétal qu'on pourrait obtenir par action de CH_3OH à 1 0/0 d'HCl. Il se forme uniquement du diméthylacétal. Dans son étude générale sur l'association de cycles époxaniques, Bergmann a repris le cas de l'aldol (8). Malgré de longs essais, il n'a pu obtenir le dérivé monoacétylé correspondant à l'époxanol (9).

C'est le succès des structures cycliques dans la chimie des glucides qui justifie qu'on retienne la possibilité d'une structure époxanique de l'aldol. Pour avoir des preuves chimiques de cette structure, il faut employer les réactions qui ont servi dans la chimie des glucides.

a) *Action du diazométhane.* — L'aldol, en solution dans l'éther a été traité par le diazométhane. Il en résulte la pentanol-2-one-4, Eb_{13} : $67^\circ, 5-68^\circ, 5$.

Dosage d'hydroxyle (Zérevitinoff. — Trouvé OH 17,9 Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ OH 16,6

Par décomposition thermique la pentanol-2-one-4 perd de l'eau et fournit la butène-2-one-4.

b) *Action des amines.* — D'après Irvine (10) l'ammoniac et les alcoylamines réagissent avec les sucres réducteurs pour donner des dérivés de la forme cyclique $\text{CH}_2 \cdots \cdots \text{CH-NHR}$: l'éthyl



aminoglucose, la glucosyldiéthylamine et la glucosyldiméthylamine sont des composés peu stables, se décomposant par élévation de la température (Cg. Lobry de Bruyn (11]). Votocek (12) a montré

l'existence d'un grand nombre de glucyl-amines résultant de la réaction générale :



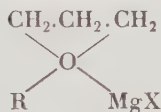
Aldol-diméthylaniline. — En reprenant le mode opératoire de Votocek, j'ai examiné l'action de la diméthylamine sur l'aldol. 31,5 g de diméthylamine sèche ont été dissous dans 61 g d'aldol, en refroidissant par l'eau glacée. La réaction est exothermique. On constate la formation d'une petite quantité d'eau. Après 3 jours de repos, le produit a été soumis à la distillation : il se décompose partiellement.

Eb_{3,5} 80°. Dosage d'azote (Kjeldal et Ter Meulen). — N 9,9 Calculé pour C₈H₁₃O₂N 10,5

Il s'agit donc du simple dérivé d'addition de la diméthylamine sur le carbonyle de l'aldol. L'amine s'élimine facilement, car à chaque distillation, le taux d'azote diminue. L'acide picrique et l'acide oxalique éliminent l'amine à l'état de picrate ou d'oxalate.

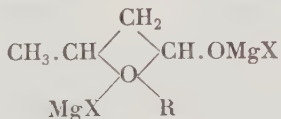
L'aldol de l'heptanal se comporte de la même façon ; la décomposition au cours de la distillation est plus importante et fournit un produit Eb₄ : 115–116°, qui ne titre que 3,2 0/0 d'azote. Calculé pour C₁₆H₃₅O₂N : 5,1 0/0. L'acide oxalique élimine la molécule de diméthylamine.

c) *Action des organo-magnésiens.* — Les organo-magnésiens donnent avec l'oxyde de triméthylène un dérivé oxonium (13).

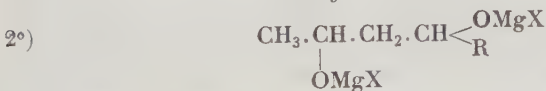


Il faut chauffer ce composé pour obtenir qu'il se transpose violemment en dérivé R-CH₂-CH₂-CH₂-OMgX (14).

Dans le cas de l'aldol on pouvait admettre la formation de ce même type de dérivés. Une deuxième molécule d'organo-magnésien réagit normalement avec l'hydroxyle et on a facilement le composé :



En chauffant ce composé, il pouvait se former deux organo-magnésiens :



Le deuxième donne, après décomposition par l'eau, un glycol-1.3. Le premier donnerait un aldéhyde.

33 g d'aldol ont été traités à froid par 90 g de CH_3MgBr en solution dans 200 cm^3 d'éther. Après cessation de dégagement de CH_4 , l'éther a été distillé. Le résidu a été chauffé pendant 1 heure à 100° , puis décomposé à l'eau glacée. La masse réactionnelle ne contient pas d'aldéhyde isovalérique, mais uniquement du pentane-diol-2.4, tel qu'il a été décrit par plusieurs auteurs (15, 16).

d) *Action de Cl_2Mg .* — D'après Würtz les oxydes cycliques réagissent à froid avec MgCl_2 pour former MgO et un dérivé chloré. Dans le cas de l'aldol, il n'y a aucune réaction de ce genre.

En somme, aucune de ces réactions caractéristiques n'a pu donner un appui à l'hypothèse d'un cycle époxanique 1,3. Il est vrai que ces cycles s'ouvrent avec une extrême facilité sous l'influence de l'eau (17) ou des bases azotées (18), (19). La structure époxanique serait compatible avec les résultats spectroscopiques (1). Mais les résultats purement chimiques montrent qu'elle est si peu probable qu'elle ne mérite pas d'être retenue.

Les formules chimiques, dites de constitution, ne rendent donc pas compte des propriétés spectroscopiques de l'aldol. Il faut une image structurale plus détaillée que ne peut la donner la systématique des corps organiques.

Interaction des chromophores. — En dehors de toute formule de structure, nous pouvons examiner les propriétés spectrales de l'aldol sous l'angle de l'interaction des deux chromophores CHOH et CO . Ces deux chromophores sont séparés par 1CH_2 . En spectroscopie, ils accusent alors une individualité partielle. On peut évaluer quantitativement le déplacement maximum que subira la bande à $2800 \text{ \AA}$ du butanal normal par introduction d'un OH en position 3. Pour cela, il faut établir un modèle de la molécule d'aldol réalisant le maximum d'interaction possible entre les deux chromophores. Ce modèle est représenté par la figure.



Les moments électriques $\mu(\text{CO}) = 2.75 \text{ D}$. et $\mu(\text{C-OH}) = 1.85 \text{ D}$. ont été obtenus à partir des moments connus suivants : butanal,

2.46 D ; butanol-2, 1.65 D ; $\mu(\text{C-H})^+ + 0,3 \text{ D}$. Avec ces données on calcule par la méthode d'Allard (20) l'énergie d'interaction entre le moment CO et les moments (C-H) et C-OH . La différence de ces deux énergies représente la variation de fréquence. Avec le modèle le plus favorable, on calcule $\delta\nu = +98 \times 10^{12}$ et $\delta\lambda = -235 \text{ \AA}$. Le butanol ayant son maximum d'absorption à $2825 \text{ \AA}$, l'introduction de l' OH en 3 devrait déplacer ce maximum vers les petites longueurs d'onde, mais pas plus loin que $2590 \text{ \AA}$. En réalité, le premier maximum que j'ai observé se trouve à $2270 \text{ \AA}$. L'interaction

des moments électriques ne peut donc être seule responsable du profond changement spectroscopique. Il faut admettre l'intermédiaire de la chaîne carbonée. On sait que cette influence existe encore pour 2 chromophores séparés par 1CH_2 (21).

IMAGE ÉNERGÉTIQUE DE L'ALDOL.

Toutes les hypothèses que nous avons faites jusqu'ici sur la structure de l'aldol ne cadrent que partiellement avec ses propriétés chimiques ou physiques. C'est pourquoi il est préférable de faire abstraction des symboles habituels de la chimie organique et de considérer la molécule d'aldol sous un angle purement physique. La molécule d'aldol a une énergie bien déterminée, somme de son énergie de rotation, de son énergie vibratoire et de son énergie électronique. En plus, nous pouvons localiser l'énergie sur la molécule en déterminant par les spectres le niveau énergétique d'un couple d'atomes donné. Il existe entre les niveaux d'énergie de vibration et la notion classique de valence des chimistes, une relation de proportionnalité remarquable : les liaisons simple, double et triple, se traduisent par des différences des niveaux d'énergie de vibration qui sont entre elles comme les nombres 1, 2 et 3. La notion de valence réapparaît donc sous une forme purement physique et susceptible de mesure. Le niveau d'énergie électronique détermine probablement la « réactivité » d'un groupe d'atomes donné. Mais nos connaissances sont encore trop précaires à ce sujet. Dans le cas idéal, nous pourrions donc remplacer les traits de valence par deux nombres, l'un indiquant l'énergie de vibration, l'autre l'énergie électronique. Pour l'instant, et dans le cas de l'aldol, il faut se contenter de comparer les niveaux énergétiques mesurés avec ceux observés sur le butanal et le butanol-2. Il doit exister un lien entre ces différences de niveau et les particularités chimiques de l'aldol.

Vibration O $\leftrightarrow$ H. — Les alcools secondaires ont tous une bande à 9631 Å . L'aldol a sa bande à 9674 Å , et en cela il se comporte comme les alcools tertiaires. L'énergie de vibration de la liaison O-H, comparée à celle des alcools secondaires, a diminué de $0.57 \times 10^{-2}\text{ é-V}$.

Vibration C $\leftrightarrow$ OH. — Le butanol-2 montre cette vibration à 1108 cm^{-1} . Sur l'aldol, nous la retrouvons à 1164 cm^{-1} . L'énergie de vibration est donc supérieure dans l'aldol et dépasse de $0.67 \times 10^{-2}\text{ é-V}$ celle du butanol-2.

Vibration C $\leftrightarrow$ O (carbonyle). — Le butanal donne une raie Raman à 1721 cm^{-1} . Le carbonyle de l'aldol apparaît à 1211 cm^{-1} . L'énergie de vibration du CO de l'aldol a subi une diminution de 510 cm^{-1} , c'est-à-dire de $6.03 \times 10^{-2}\text{ é-V}$.

Energie électronique du groupe CO. — Dans l'ultraviolet, le maximum de la bande du butanal est à 2825 Å ; celui de la bande de l'aldol à 2270 Å . Le carbonyle de l'aldol est à un niveau énergétique supérieur par rapport au carbonyle aldéhydrique. Admettons que l'interaction entre les moments électriques des deux chromophores soit maximum : ceci décalerait le maximum de la bande

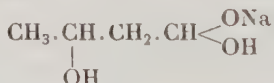
jusqu'à 2590 Å. Le décalage va en réalité jusqu'à 2270 Å et il faut admettre que la différence de 320 Å est due à une structure électronique du carbonyle aldolique différente de celle du carbonyle aldéhydique. La différence de 320 Å représente pour le carbonyle aldolique un niveau de l'énergie électronique dépassant de 0.673 é.V celui du carbonyle aldéhydique, en supposant que l'interaction des moments électriques est maximum.

DIFFÉRENCES ÉNERGÉTIQUES ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'image énergétique de l'aldol permet de trouver une base commune pour les réactions de l'aldol qui ne font intervenir que lui-même : l'aldolisation, la scission thermique, la crotonisation et la condensation sur lui-même.

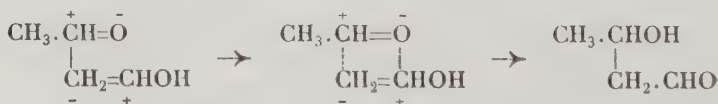
Aldolisation.

Sans vouloir entrer dans le mécanisme d'aldolisation, Würtz (22) avait admis l'existence intermédiaire d'un radical aldéhyde qu'il a noté : $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\cdot$. La règle classique de l'aldolisation a été établie par Lieben (23) : Soient deux molécules d'aldéhyde ; l'hydrogène en α de la première molécule migre sur l'oxygène du carbonyle de la deuxième molécule et le transforme en OH ; les deux valences ainsi libérées se saturent. La règle de Lieben n'est qu'un schéma et ne nous apprend rien sur les raisons profondes de la migration de l'hydrogène. Verley a fait rentrer l'aldolisation dans le cadre des « réactions d'échange de groupes fonctionnels » (24). En utilisant la soude comme catalyseur, la réaction a lieu entre une molécule de semiacétal $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ et une molécule d'énol $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ pour donner :



L'auteur admet que la soudure a lieu grâce à la « mobilité » du groupement ONa (Cf. 37).

On peut faire intervenir, d'après Bodendorf et Koralewski (25) la polarité des carbonos. L'aldolisation serait alors une addition de groupes polaires :



Enfin, Arndt et Eistert (26) ont fait intervenir la notion de résonance entre deux états électromères (Mésomérie d'Ingold).

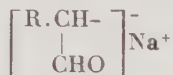
Le carbonyle aldéhydique est la résultante des oscillations entre deux états extrêmes, qui ne diffèrent que par la répartition des

électrons. En admettant que chaque trait de valence représente une paire d'électrons, les deux états électromères peuvent être représentés par :



La deuxième répartition correspond au carbonyle « redressé ».

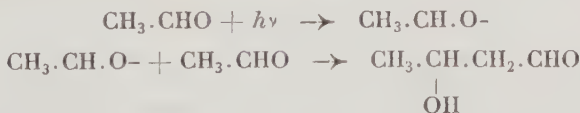
Pour expliquer l'action des catalyseurs, Arndt admet l'existence de sels intermédiaires, en proportion très faible (27). Avec les catalyseurs alcalins, on aurait le complexe ionisé :



qui réagirait avec une molécule à carbonyle redressé. Avec les catalyseurs acides, le mécanisme serait différent : une simple addition sur le carbonyle peut donner un complexe ionisé :



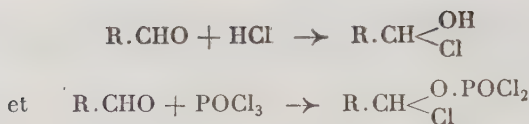
Quoi qu'il en soit, ce mécanisme est basé sur un fait contrôlé expérimentalement : le redressement du carbonyle. Ce phénomène intervient déjà dans l'oxydation des aldéhydes, comme l'a montré Bäckström (28). Enfin, pour l'aldolisation, la vérification expérimentale a été faite par Hirshberg et Farkas (29). Une solution 0.5 N d'éthanal, exposée à la lumière ultraviolette, donne principalement de l'aldol, à côté de petites quantités d'aldéhyde crotonique. Le rendement quantique de la réaction est de 2.4 à 2.7. Il suffit donc qu'une seule molécule soit activée pour provoquer la condensation et la réaction s'écrit :



On peut admettre que l'équivalent du redressement opéré par voie quantique est le redressement par fixation d'un catalyseur. Dans les milieux aqueux alcalins, on a :



Pour les catalyseurs acides on a de même par redressement de la double liaison :



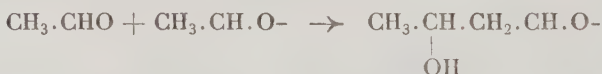
Si ce complexe existe, il devait réagir facilement avec le méthanal pour former le diméthylacétal correspondant. C'est ce que j'ai pu vérifier pour 4 aldéhydes. L'aldéhyde pris à 0° est mélangé à 1 mol. de POCl₃, pris à 0°. Puis on peut ajouter immédiatement le méthanol refroidi à 0°. On obtient ainsi les diméthylacétals suivants avec de bons rendements :

1° Diméthylacétal du butanal, Eb₇₆₀ : 121°. Rendement 28 0/0.

2° Diméthylacétal de l'isobutanal, Eb₇₆₀ : 102-104°. Rendement 65 0/0.

3° Diméthylacétal de l'heptanal, Eb₁₂ : 71-72°. Rendement 45,5 0/0.

Le « redressement » du carbonyle, par quelque moyen que ce soit, est donc la réaction fondamentale de l'aldolisation. Le caractère électronégatif du carbonyle aldéhydique communique à l'hydrogène en α une grande « mobilité ». Le « redressement » du carbonyle pousse cette mobilité jusqu'à l'expulsion de l'hydrogène. Ce serait donc la molécule qui donne l'hydrogène à l'autre qui contient un CO redressé. Il faut écrire :



Nous retrouvons ainsi le carbonyle « redressé » dans la molécule d'aldol. C'est précisément celui que l'étude spectroscopique a révélé.

En résumé, nous disposons d'un ensemble de faits assez probants pour pouvoir énoncer le mécanisme de l'aldolisation sous la forme suivante :

1° Le carbonyle d'une molécule d'aldéhyde est « redressé » sous l'action d'un photon ou d'un catalyseur.

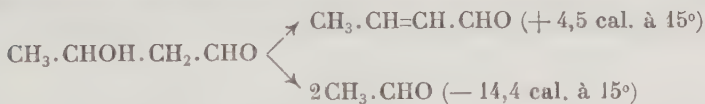
2° La molécule à CO redressé se condense avec une molécule normale et le carbonyle subsistant conserve son état redressé.

Sur la nature du carbonyle redressé. — On est tenté de rapprocher la fréquence de vibration du carbonyle aldolique 1211 cm⁻¹ des résultats spectroscopiques obtenus par V. Henri (30), Eastwood et Snow (31). Ces auteurs ont étudié plus spécialement le premier état d'activation du carbonyle aldéhydique. Dans cet état, la fréquence de vibration du carbonyle est de 1180 cm⁻¹ pour HCHO, 1053 cm⁻¹ pour l'éthanal, 1025 cm⁻¹ en moyenne pour les homologues supérieurs. L'état vibratoire du carbonyle aldolique est donc presque le même que celui du carbonyle aldéhydique activé. Si l'analogie était parfaite, l'énergie électronique se trouverait approximativement au même niveau que celle du carbonyle aldéhydique activé. Cette hypothèse est contraire aux données expérimentales sur la chaleur de déshydratation de l'aldol. En prenant comme terme de comparaison le

butanol-2, on remarque que sa déshydratation en butène-2 se fait pratiquement sans chaleur de réaction. L'aldol se déshydrate en aldéhyde crotonique, c'est-à-dire un aldéhyde à carbonyle normal. Au cours de la déshydratation, le carbonyle aldolique tomberait donc du niveau activé au niveau normal, inférieur de 42.370 cm^{-1} . L'énergie d'activation devrait donc se retrouver sous forme calorifique, soit un dégagement de 120 cal. En réalité, la déshydratation ne dégage que 4,5 cal. L'état électronique du carbonyle aldolique n'est donc pas celui du carbonyle aldéhydique activé. Seul l'état de vibration est approximativement le même, c'est-à-dire que les forces de liaison sont semblables dans les deux cas. Nous pouvons supposer que dans l'état fondamental, l'énergie électronique du carbonyle aldolique diffère de celle du carbonyle aldéhydique d'une quantité peu différente de celle mesurée sur les états activés, c'est-à-dire 0,67 é. V. Enfin, à la fréquence de 1206 cm^{-1} correspondrait, dans l'infra-rouge une bande à $8,3\mu$. Lecomte a observé sur les aldéhydes des bandes, dues au CO, et situées entre 8 et $9,5\text{ }\mu$ (32). Elles pourraient être dues aux carbonyles redressés. L'étude de ces bandes n'est pas encore faite. Pour l'instant, le carbonyle de l'aldol est un carbonyle redressé différent du carbonyle aldéhydique pris, soit dans l'état fondamental, soit dans l'état activé. Il convient de le désigner par le symbole carbonyle XII ($n=1206\text{ cm}^{-1}$) par opposition avec le carbonyle XVII ($n=1720\text{ cm}^{-1}$). L'analogie entre le spectre Raman de l'aldol et ceux des glucides suggère l'idée que le carbonyle des glucides est un carbonyle XII. La cyclisation en dérivés époxaniques-1.3 est impossible pour l'aldol; mais elle se fait avec formation d'époxanols 1-4 et 1-5 dans le cas des glucides.

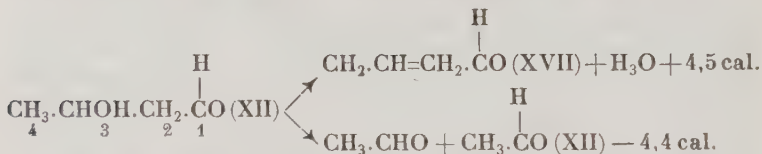
Décomposition thermique de l'aldol.

La vapeur d'aldol se déshydrate et se scinde à la fois par action de la chaleur. En employant la notation classique on écrit :



[Les chaleurs de réaction ont été calculées à partir des données relevées dans une étude critique de Karasch (33)]. L'existence du carbonyle XII permet d'introduire dès le début une distinction entre les molécules qui vont se déshydrater et celles qui vont se scinder. Au cours de la déshydratation le carbonyle XII retourne à l'état de carbonyle XVII. La déshydratation et la chute d'énergie du CO sont deux phénomènes corrélatifs. Cela est vrai aussi au point de vue purement chimique : chaque formation de dérivé caractéristique, c'est-à-dire le retour du carbone du CO à l'état aldéhydique, est accompagnée d'une déshydratation, au moins partielle, du reste de la molécule. Au cours de la scission, le CO XII reste à l'état de CO XII. A la fin de la scission, on aurait

donc au moins une molécule d'éthanal avec CO XII. Elle retournerait immédiatement à l'état fondamental des aldéhydes avec perte d'énergie. Un début d'expérience exécuté au laboratoire de M. Audubert indique que, effectivement, la décomposition thermique de l'aldol est accompagnée d'un dégagement de photons ultraviolets. On retrouve le $h\nu$ absorbé au cours de l'aldolisation. La décomposition thermique de la vapeur d'aldol doit donc s'écrire :



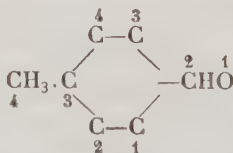
En dernière analyse, c'est le carbone porteur de l'OH qui intervient dans les deux réactions : il y a corrélation entre l'état énergétique du groupe $\overset{3}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}$ et l'état énergétique du CO. Suivant l'état



du CO, c'est l'une ou l'autre des deux liaisons qui est rompue.

Condensation de l'aldol sur lui-même.

Normalement c'est le carbone en α des aldéhydes qui se prête à l'aldolisation. Tel n'est pas le cas pour l'aldol. C'est le C_4 de l'aldol qui possède les propriétés du C_2 des aldéhydes. Würtz (34) avait déjà admis que le dialdane se forme par condensation du CO avec le C_4 . La règle d'aldolisation de Lieben n'est pas d'accord avec cette réaction. La preuve expérimentale de la justesse des vues de Würtz a été fournie par Raper (35). Il a oxydé le dialdane ; en réduisant l'acide dialdanique ainsi obtenu par IH et le phosphore rouge, il a préparé l'acide en C_8 normal. Plus récemment Bernhauer et Irrgang (36) ont observé qu'en condensant l'aldol à chaud par la diéthylamine on obtient l'aldéhyde dihydro-*p*-toluïque :



Ici la règle d'aldolisation de Lieben est respectée, mais le C_4 de l'une des molécules d'aldol a réagi avec le C_3 de l'autre. En somme, la mobilité de l'hydrogène en γ de l'aldol est comparable à celle de l'hydrogène en α des aldéhydes.

Résumé.

La formule de constitution de l'aldol est une première approximation d'une structure qui diffère nettement par certains points de

celle des aldéhydes et de celle des alcools secondaires. Le carbonyle de l'aldol en particulier a une structure différente de celle du carbonyle aldéhydique, quel que soit son état d'activation. L'existence d'un CO XII à une extrémité de la molécule entraîne l'existence de particularités de structure sur le reste de la molécule; l'état des carbones C₃ et C₄ diffère de celui des mêmes carbones pris sur le butanal et le butanol-2. Ces particularités se traduisent en chimie par la simultanéité de la déshydratation et de la scission, ensuite par les condensations inattendues par le C₄.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.

- (1) M. BACKÈS, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, 200, 1669.
- (2) M. BACKÈS, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, 207, 74.
- (3) J. DUCLAUX et JEANTET, *J. de Phys. et Radium*, 1921, 2, 347.
- (4) GRÉDY et PIAUX, *C. R. Ac. Sc.*, 1934, 198, 1235.
- (5) WIEMANN, *C. R., Ac. Sc.*, 1936, 203, 789.
- (6) HILBERT, WULF, HENDRICKS et LIDDEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 548.
- (7) HELFERICH, *Ber.*, 1919, 52, 1800.
- (8) M. BERGMANN, KANN, *Lieb. Ann.*, 1924, 438, 278.
- (9) M. BERGMANN, A. MIKÉLEY et E. v. LIPPMANN, *Ber.*, 1929, 62, 1467.
- (10) IRVINE, THOMSON et GARRAT, *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 288.
- (11) LOBRY DE BRUYN et V. LEENT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1895, 14, 134.
- (12) VOTOCEK et VALENTIN, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1934, 6, 77.
- (13) DERRICK et BISSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2478.
- (14) BERMEJO et GOMEZ, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1929, 27, 798.
- (15) FRANKE, KOHN et ZWIANER, *Monatsh. Chem.*, 1906, 27, 1118.
- (16) ABELMANN, *Ber.*, 1909, 42, 2500.
- (17) SMITH, WODE, et WIDHE, *Z. physiol. Chem.*, 1927, 130, 154.
- (18) KRASSUSKI, *C. R. Ac. Sc.*, 1908, 146, 236.
- (19) PLISSOW, *Zentral-Blatt*, 1930, 1, 2867.
- (20) G. ALLARD *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 194, 1495.
- (21) M^{me} RAMART, *Traité de chimie organique de Grignard*, t. IV, p. 59.
- (22) A. WÜRTZ, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1872, 17, 436.
- (23) A. LIEBEN, *Monatsh. Chem.*, 1901, 22, 289 (mémoire collectif).
- (24) A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, 41, 788.
- (25) BODENDORF, KORALEWSKI, *Arch. Pharm.*, 1933, 271, 101.
- (26) ARNDT, EISTERT, *Ber.*, 1936, 69, 2381.
- (27) ARNDT, EISTERT, *Z. physik. Chem.*, 1936, B 31, 125.
- (28) BÄCKSTRÖM, *Z. physik. Chem.*, 1934, B 25, 106.
- (29) HIRSCHBERG, FARKAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2453.
- (30) V. HENRI, *C. R. Ac. Sc.* 1934, 199, 849.
- (31) EASTWOOD et SNOW, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, 149, 434.
- (32) LECOMTE, *Traité de chimie organique de Grignard*, t. IV, p. 143.
- (33) KARASCH, *Bur. of Stand. J. Res.*, 1929, 2, 359.
- (34) A. WÜRTZ, *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1371.
- (35) RAPER, *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, 1831.
- (36) BERNHAUER, IRRGANG, *Lieb. Ann.*, 1937, 525, 43.
- (37) V. GRIGNARD et FLUCHAIRE, *Ann. Chim.*, (10), 1928, 9, 5.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude de l'action des chlorures d'acide POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 a montré que le premier est un agent d'aldolisation ; le second aldolise et trimérise l'aldéhyde ; le troisième agit comme chlorurant. En cherchant à caractériser les fonctions CO et OH des aldols, j'ai pu constater trois faits principaux : 1° Le carbonyle forme des dérivés caractéristiques ; 2° L'hydroxyle seul ne forme pas de dérivés ; la molécule d'aldol se déshydrate. Si elle est complètement substituée en α , elle se scinde en deux molécules d'aldéhyde ; 3° Toutes les manipulations chimiques sur l'aldol conduisent facilement à des produits supérieurs de condensation. Les trois propriétés fondamentales de ce corps sont donc : déshydratation, scission et condensation.

Ces trois propriétés n'apparaissent pas *a priori* sur la formule de constitution de l'aldol. J'ai essayé de pénétrer la structure de la molécule en étudiant les spectres ultraviolet, infrarouge et Raman. Sur la base de ces spectres et en prenant comme termes de comparaison le butanal et le butanol-2, il se trouve que le carbonyle aldolique diffère du carbonyle aldéhydique par son niveau énergétique : j'ai marqué cette différence en désignant le carbonyle aldolique par le symbole CO XII. Je n'ai pas pu entreprendre une étude sur les autres couples d'atomes de l'aldol. Mais l'existence du CO XII entraîne l'existence d'autres particularités sur le reste de la molécule. C'est la chimie qui nous indique où il faut les localiser : les carbones C_3 et C_4 ont une structure spéciale qui mériterait un examen plus approfondi.

Dans ce travail, j'ai été obligé d'abandonner la rigidité du cadre classique de la chimie organique : on admet que le carbonyle est identique à lui-même dans tous les composés qui le contiennent. J'ai été conduit à penser qu'il y a au moins deux formes du carbonyle. Elles diffèrent par leur énergie de vibration et par leur énergie électronique. Elles ne diffèrent pas par leurs propriétés chimiques. Mais le reste de la molécule acquiert des propriétés spéciales. Le CO XVII se trouve normalement dans les aldéhydes et les cétones ; le CO XII dans les aldols, les sucres et en petite proportion dans les aldéhydes. Il est à remarquer que le CO XII n'apparaît normalement que dans des composés à une ou plusieurs fonctions OH. C'est l'introduction de la deuxième fonction qui fait apparaître le carbonyle dans un état qui n'existe qu'en de faibles proportions dans le carbonyle fixé sur une chaîne carbure d'hydrogène. Il faut se demander si le carbonyle seul a la propriété d'exister à deux états énergétiques différents et s'il n'y a pas d'autres groupes fonctionnels qui changeraient d'état énergétique à la suite de l'introduction dans la molécule d'une ou plusieurs autres fonctions.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Données récentes sur la Cinétique chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 Février 1941.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CARCOPINO.

REVUE TRIMESTRIELLE

Imp. P. DUPONT, 12, r. du Bac-d'Asnières, Clichy. — 294.5.1942.
